

(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 761 759 A2**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
12.03.1997 Patentblatt 1997/11

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08L 83/04**, C08K 5/49

(21) Anmeldenummer: 96113292.5

(22) Anmeldetag: 20.08.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH DE ES FI FR GB IT LI NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**LT SI**

(71) Anmelder: **BAYER AG**  
**51368 Leverkusen (DE)**

(72) Erfinder: **Haselhorst, Rolf, Dr.**  
**51371 Leverkusen (DE)**

(30) Priorität: **01.09.1995 DE 19532316**

(54) **Vernetzbare Siliconzusammensetzungen, ein Verfahren zur Herstellung und deren Verwendung**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzbare Mischungen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

**EP 0 761 759 A2**

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft vernetzbare Mischungen, ein Verfahren zu deren Herstellung und deren Verwendung.

Die Verwendung von Siliconen zur abhäsiven, d.h. klebrige Substanzen abweisenden Beschichtung von Substraten, wie z.B. Papieren, Kunststoff oder Metallfolien u.ä. ist seit geraumer Zeit bekannt. Dabei wird eine flüssige Mischung aus einem vinyl-haltigen Polydiorganosiloxan, einem Si-H-haltigen Polydiorganosiloxan (Polyhydrogensiloxan) und einem geeigneten Katalysator auf das Papier aufgetragen und bei höheren Temperaturen durch eine sogenannte Hydrosilylierungsreaktion ausgehärtet (additionsvernetzende Systeme). Es bildet sich hierbei eine feste, auf dem Substrat haftende Siliconschicht. Das Auftragen der Siliconschicht auf das Substrat erfolgt dabei über Walzen, die aus einer Wanne die flüssige, reaktive Siliconmischung aufnehmen und an das Substrat weitergeben. Fällt nun aus technischen Gründen eine solche Substratbeschichtungsmaschine über einen längeren Zeitraum aus, so kann der Sili-

confilm bereits bei Raumtemperatur auf den Walzen vernetzen. Die Folge davon sind äußerst schwer zu entfernende Siliconrückstände auf den Walzen, die ein störungsfreies Weiterarbeiten nach Wiederinbetriebnahme der Maschine unmöglich machen.

Da auch in anderen Anwendungen von additionsvernetzenden Siliconsystemen (z.B. LSR) prinzipiell ähnliche Probleme auftreten, sind in der Vergangenheit zahlreiche Additive (Inhibitoren) entwickelt worden, die allesamt die Funktion haben, die reaktiven Mischungen bei Raumtemperatur länger flüssig zu halten. So zeigt z. B. US-A-4 329 275 die Verwendung von Phosphorverbindungen in Kombination mit Peroxiden als Topfzeitverlängerer. Der Zusatz von Peroxiden ist jedoch mit Sicherheitsrisiken bei der Herstellung und Verarbeitung derartiger Mischungen verbunden. US-A-4 645 815 befaßt sich mit der Verwendung von cyclometallisierten Pt-Phosphit-Komplexen. Hierbei wird der Katalysator-Komplex in einem separaten Schritt hergestellt, was mit zusätzlichen Kosten verbunden ist. Beide genannten Lösungsmöglichkeiten besitzen jedoch noch einen weiteren, wesentlich gravierenderen Nachteil. Sie sind für Systeme entwickelt worden, die mit relativ niedrigen Konzentrationen an Katalysator arbeiten (10 ppm). In der Substratbeschichtung werden jedoch Siliconmischungen mit einem deutlich höheren Katalysatorgehalt (100 ppm) eingesetzt. Die oben genannten Inhibitoren erfüllen in Systemen mit derartig hohen Katalysatorkonzentrationen nicht die vom Markt gewünschten Anforderungen im Hinblick auf die Raumtemperaturstabilität. US-A-4 851 452 schlägt den Einsatz von Pt-Vinylsiloxankomplexen in Kombination mit Pt-Phosphin-Komplexen als Katalysatoren mit deutlich herabgesetzter Aktivität bei Raumtemperatur vor. Phosphine besitzen jedoch den Nachteil, daß die Aktivität des Katalysators auch bei höheren Temperaturen ( $T=180^{\circ}\text{C}$ ), also bei Aushärtebedingungen, in merklichem Umfang herabgesetzt wird. Hierdurch sind auch sie für die Anwendung in der Substratbeschichtung nur von sehr begrenztem Wert.

Eine weitere Gruppe häufig verwendeter Inhibitoren sind  $\alpha$ -Hydroxyacetylene, die in US-A-3 445 420 näher beschrieben sind. Diese Verbindungen erhöhen zwar die Topfzeit des Systems im "bulk", sind aber im Hinblick auf die Verlängerung der Topfzeit in dünnen Filmen, wie sie während des Beschichtungsvorganges auf den Walzen vorliegen, äußerst unzufriedenstellend.

Es bestand daher die Aufgabe, geeignete Mischungen bereitzustellen, die auch in schnellen, additionsvernetzenden Siliconsystemen die Aktivität des Katalysators bei Raumtemperatur herabsetzen, ohne die Aushärtezeiten bei Reaktionsbedingungen zu verlängern. Gleichzeitig soll die Mischung einfach und ohne Sicherheitsrisiken hergestellt werden können.

Es wurde nun gefunden, daß die Probleme in additionsvernetzenden Polysiloxanmischungen gelöst werden können, die Pt-Verbindungen oder Pt elementar, ein  $\alpha$ -Hydroxyacetylen oder ein Ester einer Dicarbonsäure und mindestens eine Phosphor-organische Verbindung des weiter unten näher spezifizierten Typs enthalten.

Gegenstand der Erfindung sind daher vernetzbare Mischungen, enthaltend:

- a) mindestens ein Polysiloxan, das über mindestens zwei olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Mehrfachbindungen verfügt,
- b) mindestens ein Polyhydrogensiloxan, das über mindestens zwei direkt an das Silicium gebundene Wasserstoffatome verfügt,
- c) mindestens eine die Hydrosilylierung katalysierende Substanz,
- d) mindestens einen Inhibitor und
- e) mindestens eine Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I):  $\text{PR}_3$  mit  $\text{R} = \text{H}, \text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}, \text{C}_6\text{-C}_{30}\text{-Aryl}, \text{C}_7\text{-C}_{31}\text{-Alkylaryl}, \text{OR}^1$  mit  $\text{R}^1 = \text{C}_1\text{-C}_{18}\text{-Alkyl}$  und  $\text{C}_6\text{-C}_{30}\text{-Aryl}, \text{C}_7\text{-C}_{31}\text{-Alkylaryl}$ ,

wobei die Aryl-Reste gegebenenfalls mit linearen oder verzweigten Alkylresten substituiert sein können und jedes R sowie jedes  $\text{R}^1$  innerhalb des Moleküls eine unterschiedliche Bedeutung haben kann, und

f) gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen.

Komponente a) im Sinne der Erfindung ist vorzugsweise ein cyclisches, lineares oder verzweigtes Polysiloxan, das aus Einheiten der allgemeinen Formel (II)

5

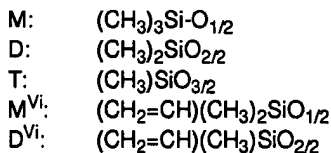


aufgebaut ist. Hierin bedeuten  $R^3$  ein  $C_2$ - $C_8$ -Alkenylradikal, z.B. Vinyl, Allyl, 1-Butenyl, 1-Hexenyl etc. Die Alkenylradikale können an Siliciumatome innerhalb der Kette oder am Ende derselben gebunden sein.  $R^4$  ist ein einwertiger, gesättigter Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen aus der Gruppe der substituierten und unsubstituierten Alkyl-, Aryl-, und Arylalkylradikale. Beispiele für die einwertigen Radikale  $R^4$  sind Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Octyl, u.s.w., Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, u.s.w., Phenyl, Toly, Xyl, Naphthyl, u.s.w. Benzyl, Phenylethyl, Phenylpropyl. Für die ganzen Zahlen a und b gilt  $0 \leq a \leq 3$  bzw.  $0 \leq b \leq 3$  und  $0 \leq a + b \leq 4$ . Vorzugsweise ist a gleich 0 oder 1. In den Radikalen  $R^4$  der vorliegenden Erfindung können einige oder alle Wasserstoffatome durch Fluor- und / oder Chlor-, Brom-, bzw. Iodatome oder Cyanoradikale substituiert sein. Dies bedeutet, daß  $R^4$  beispielsweise auch ein Chlormethyl-, Trifluorpropyl-, Chlorophenyl-, Dibromophenyl-,  $\beta$ -Cyanoethyl-,  $\beta$ -Cyanopropyl oder  $\gamma$ -Cyanopropylradikal sein kann.

15

Mit der dem Fachmann vertrauten Nomenklatur

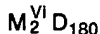
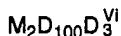
20



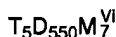
25

lassen sich folgende Beispiele für die Komponente a) angeben:

30



35



40

Der molare Anteil an ungesättigten Resten des Typs  $R^3$  kann beliebig gewählt werden.

In der Komponente a) sollte bevorzugt der molare Anteil an ungesättigten Resten des Typs  $R^3$  zwischen 0,01 und 10 mmol pro Gramm, besonders bevorzugt 0,05 und 1 mmol pro Gramm und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 0,7 mmol pro Gramm der Komponente a) betragen. Die Viskosität der Komponente a) beträgt vorzugsweise 0,01 und 100 000 Pa · s, besonders bevorzugt zwischen 10 und 100 000 mPa · s bei 25°C.

45

Die Komponente b) im Sinne der vorliegenden Erfindung ist ein Polysiloxan, das aus Einheiten der allgemeinen Formel (III)

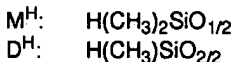


50

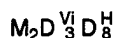
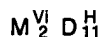
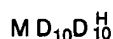
aufgebaut ist, wobei  $R^4$  oben bereits definiert wurde und  $R^4$  gegebenenfalls auch die Bedeutung von  $R^3$ , haben kann. Die stöchiometrischen Indices c und d sind ganze Zahlen mit  $0 \leq d \leq 3$  und  $0 \leq c \leq 2$  sowie  $0 \leq c + d \leq 4$ . Bevorzugt ist  $0 \leq c \leq 1$ .

Beispiele für die Komponente b) mit der dem Fachmann geläufigen Nomenklatur

55



lassen sich folgende Beispiele für die Komponente b) angeben:



10

(M, D,  $M^{VI}$  und  $D^{VI}$  wie bei Komponente a) definiert.).

Der molare Anteil von direkt an ein Siliciumatom gebundenen Wasserstoffatomen in der Komponente b) kann beliebig gewählt werden.

15 In der Komponente b) liegt vorzugsweise der molare Anteil von direkt an ein Siliciumatom gebundenen Wasserstoffatomen zwischen 0,01 und 17 mmol, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 17 mmol und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 17 mmol pro Gramm der Komponente b).

In der beschriebenen Gesamtmischung sollten vorzugsweise die Komponenten a) und b) in einem solchen Mengenverhältnis vorliegen, daß das molare Verhältnis von direkt an ein Siliciumatom gebundenen Wasserstoffatomen (SiH) in der Komponente b) zu den ungesättigten Resten (Si-Vinyl) in der Komponente a) zwischen 0,05 und 20 beträgt, besonders bevorzugt zwischen 0,5 und 10 und ganz besonders bevorzugt zwischen 1 und 5.

20 Komponente c) im Sinne der Erfindung umfaßt vorzugsweise die Elemente Platin, Rhodium, Iridium, Nickel, Ruthenium und/oder Palladium elementar auf einer Trägersubstanz oder in Form ihrer Verbindungen. Bevorzugt sind Platinverbindungen oder Platinkomplexe, wie zum Beispiel  $H_2PtCl_6$ , Platin-Olefinkomplexe, Platin-Alkoholkomplexe, Platin-Vinylsiloxankomplexe oder auch elementares Platin auf einer Trägersubstanz, wie z. B. Aktivkohle,  $Al_2O_3$  oder  $SiO_2$ . Besonders bevorzugt ist Komponente c), ein Platin-Vinylsiloxankomplex. Platin-Vinylsiloxankomplexe verfügen vorzugsweise im Siloxan über mindestens 2 olefinisch ungesättigte Doppelbindungen, siehe z.B. US-A- 3 715 334.

Unter dem Begriff Siloxan fallen Polysiloxane, d.h. zum Beispiel auch Vinylpolysiloxane. Der Anteil der Komponente c) an der Gesamtmischung sollte vorzugsweise zwischen 1 und 1000 ppm, besonders bevorzugt zwischen 1 und 500 ppm und ganz besonders bevorzugt zwischen 25 und 250 ppm betragen.

30 Die Komponente d) im Sinne der Erfindung umfaßt alle nach dem Stand der Technik bekannten Inhibitoren wie z.B. Maleinsäure und ihre Derivate, Amine, Alkylisocyanurate und acetylenisch ungesättigte Alkohole, in die OH-Gruppe an ein der C-C-Dreifachbindung benachbartes Kohlenstoffatom gebunden ist, wie sie z. B. in US 3 445 420 näher beschrieben sind. Vorzugsweise handelt es sich bei der Komponente d) um 2-Methyl-3-buten-2-ol oder 1-Ethynylcyclohexanol oder ( $\pm$ ) 3-Phenyl-1-buten-3-ol. Die Komponente d) wird der Mischung vorzugsweise in einem Mengenanteil von 0,0001 % bis 5 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung zugesetzt, besonders bevorzugt 0,01 % bis 2 % und ganz besonders bevorzugt 0,1 bis 1 %.

Die Komponente e) im Sinne der Erfindung ist eine Phosphor-organische Verbindung des Typs  $PR_3$ . Hierbei ist R ein Wasserstoffatom oder einwertiges Kohlenwasserstoffradikal aus der Gruppe  $C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl,  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl,  $C_7$ - $C_{31}$ -Alkylaryl. Innerhalb eines Moleküls kann R eine unterschiedliche Bedeutung haben. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist Komponente e) eine Verbindung der Formel  $P(OR^1)_3$  mit  $R^1 = C_1$ - $C_{18}$ -Alkyl und  $C_6$ - $C_{30}$ -Aryl und  $C_7$ - $C_{31}$ -Alkylaryl, wobei die Arylreste gegebenenfalls mit linearen oder verzweigten Alkylresten substituiert sein können und  $R^1$  innerhalb des Moleküls eine unterschiedliche Bedeutung haben kann. Beispiele für die Komponente e) sind Triphenylphosphin, Triethylphosphin, Tributylphosphin, Phosphorigsäuretrimethylester, Phosphorigsäuretriisopropylester, Phosphorigsäuretriphenylester oder Tris-(2,4-di-tert. butylphenyl)-phosphit. Komponente e) der Erfindung kann ebenfalls Phosphitderivate des Pentaerythrits, wie z.B. des Bio(2,4-Di-tert.butylphenyl)pentaerythritol-di-phosphits (erhältlich bei der Firma Great Lakes unter dem Handelsname Alkanox P24®) umfassen. Die Komponente e) der vorliegenden Erfindung wird vorzugsweise in einem Mengenanteil von 0,0001 % bis 5 %, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung, zugesetzt, besonders bevorzugt 0,001 % bis 4 % und ganz besonders bevorzugt zwischen 0,001 % und 2,5 %.

50 Hilfsstoffe (Komponente f)) im Sinne der Erfindung sind z.B. Polysiloxanharze, die aus Bausteinen der allgemeinen Formeln (II) und (III) aufgebaut sind, Füllstoffe, die die mechanischen und elektrischen Eigenschaften der ausgehärteten erfindungsgemäßen Mischung positiv beeinflussen, wie z.B. pyrogene und gefällte Kieselsäuren mit einer BET-Oberfläche von 50 bis 500  $m^2/g$ . Derartige Füllstoffe können oberflächenmodifiziert sein, z.B. mit siliziumorganischen Verbindungen. Die Modifizierung kann auch während der Einarbeitung in das Polymer durch Zusatz von z.B. Hexamethyldisilazan oder 1,3-Divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisilazan unter Zusatz von Wasser erreicht werden.

55 Weiter können als Füllstoffe Substanzen wie z.B. Diatomeenerden, feinteilige Quarzmehle, amorphe Kieselsäuren oder Ruße eingesetzt werden.

In einer weiteren Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mischungen zusätzlich Wasser oder ein organisches Lösungsmittel.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegen die Komponenten a) und b) in einem solchen Mengenverhältnis vor,

- 5 daß das Verhältnis SiH:Si-Vinyl zwischen 0,1 und 10,  
 der Gehalt an Komponente c) zwischen 1 und 1000 ppm,  
 der Gehalt an Komponente d) zwischen 0,0001 bis 5 % und  
 der Gehalt an Komponente e) zwischen 0,0001 bis 5 % beträgt,

wobei sich die Mengenangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Mischung beziehen.

- 10 Gegenstand dieser Erfindung ist zudem ein Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen vernetzbaren Mischungen. Dabei werden vorzugsweise die Komponenten a), d) und e) vermischt, danach die Komponente b) und abschließend die Komponente c) zugegeben.

Gegenstand dieser Erfindung ist zudem die Verwendung der erfindungsgemäßen vernetzbaren Mischung zur Substratbeschichtung.

- 15 Die folgenden Beispiele dienen der Erläuterung der Erfindung. Die Erfindung ist jedoch nicht auf die Beispiele beschränkt.

### Ausführungsbeispiele

- 20 In den folgenden Beispielen beziehen sich, sofern nicht anderweitig definiert, alle Gewichtsteile und Prozentangaben auf das Gewicht der gesamten Mischung.

### Allgemeine Versuchsvorschrift für die Beispiele 1a bis 1j.

- 25 Die in dieser Vorschrift fehlenden Mengenangaben sowie die Art der Verbindungen und die Versuchsergebnisse finden sich in Tabelle 1.

- 30 9,15 g eines verzweigten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von  $\eta = 250 \text{ mPa} \cdot \text{s}$  und einem Gehalt von direkt an das Silicium gebundenen Vinylgruppen von 0,32 mmol/g werden gegebenenfalls mit einem  $\alpha$ -Hydroxyacetylen (siehe Tab. 1) und gegebenenfalls einer Phosphor-organischen Verbindung (siehe Tab. 1) gemischt. Anschließend werden 0,75 g eines Polyhydrogensiloxans zugegeben, das einen Anteil von direkt an das Silicium gebundenen Wasserstoffatomen von 11,3 mmol/g hat. Abschließend wurde eine ausreichende Menge einer Lösung eines Pt-Vinylsiloxan-Komplexes dem beschriebenen Vinyl-haltigen Polymer zugegeben, um einen Pt-Gehalt von 100 ppm einzustellen. Die Abkürzungen in der folgenden Tabelle bedeuten:

- 35 ECH : 1-Ethynylcyclohexanol  
 PhB : ( $\pm$ )-3-Phenyl-1-butin-3-ol  
 PoV1: Triphenylphosphit  
 PoV2: Triethylphosphit  
 PoV3: Triisopropylphosphit  
 40 PoV4: Tris-(2,4-di-tert. butylphenyl)-phosphit  
 PoV5: Triphenylphosphinoxid (Vergleich)  
 PoV6: Trimethylphosphit

45

50

55

Tabelle 1

Bsp. -Nr.	$\alpha$ -Hydroxyacetylen	Menge	Phosphororganische Verbindung	Menge	Topfzeit im dünnen Film	Topfzeit im Bulk
1a <sup>1)</sup>	ECH	27 mg	-	-	20 min	24 h
1b <sup>1)</sup>	-	-	PoV4	10 mg	5 s	5 s
1c	ECH	27 mg	PoV4	10 mg	22 h	>10 Tage
1d	ECH	27 mg	PoV3	10 mg	3 h 15 min	>6 Tage
1e	ECH	27 mg	PoV2	10 mg	4 h 15 min	>6 Tage
1f	ECH	27 mg	PoV6	10 mg	2 h 20 min	>6 Tage
1g <sup>1)</sup>	-	-	PoV1	10 mg	1 h 40 min	>6 Tage
1h	ECH	27 mg	PoV1	10 mg	22 h	>10 Tage
1i <sup>1)</sup>	PhB	10 mg	-	-	20 min	24 h
1j	PhB	10 mg	PoV1	10 mg	26 h	>10 Tage

<sup>1)</sup> Vergleichsbeispiele

Die Kombination der Komponenten d) und e) ist ein wesentlicher Bestandteil dieser Erfindung. Wie aus den Vergleichsbeispielen 1a, 1b, 1g und 1i ersichtlich, führt die Anwesenheit nur einer der beiden Komponenten nicht zu einer langen Topfzeit.

### Beispiel 2

Im folgenden Beispiel soll der Einfluß bestimmter Phosphor-organischer Verbindungen auf die Aushärtezeiten bei  $T = 180^\circ\text{C}$  demonstriert werden. Zu 8,96 g des in Beispiel 1 beschriebenen vinyl-haltigen Polymers wurden ein  $\alpha$ -Hydroxyacetylen und eine Phosphor-organische Verbindung in der in Tabelle 2 näher beschriebenen Art und Menge gegeben. Danach wurden 0,21 g des in Beispiel 1 beschriebenen Polyhydrogensiloxans und eine ausreichende Menge der in Beispiel 1 beschriebenen Katalysatorlösung zugegeben, um einen Pt-Gehalt von 100 ppm einzustellen. Ergebnisse siehe Tabelle 2.

Tabelle 2

$\alpha$ -Hydroxyacetylen	Menge	Phosphororganische Verbindung	Menge	Topfzeit im dünnen Film	Aushärtezeit bei $T = 180^\circ\text{C}$
ECH	27 mg			20 min	7 s
ECH	27 mg	PoV4	10 mg	21 h	7 s
ECH	27 mg	PoV5	10 mg	50 min	>60 s

### Beispiel 3

Das folgende Beispiel soll den synergistischen Effekt der inhibierenden Wirkung eines Dicarbonsäureesters und einer Phosphor-organischen Verbindung demonstrieren.

9,15 g eines verzweigten Polydimethylsiloxans mit einer Viskosität von  $\eta = 250 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  und einem Gehalt von direkt an das Silizium gebundenen Vinylgruppen von  $0,32 \text{ mmol g}^{-1}$  werden mit einer Phosphor-organischen Verbindung und einem Dicarbonsäureester vermischt. Anschließend werden 0,55 g eines Polyhydrogensiloxans zugegeben, das einen Anteil von direkt an das Silizium gebundenen Wasserstoffatomen von  $11,3 \text{ mmol g}^{-1}$  besitzt. Anschließend wird eine ausreichende Menge einer Lösung eines Pt-Vinylsiloxankomplexes zugegeben, um einen Pt-Gehalt von 100 ppm einzustellen. Die genauen Mengen sowie die Art der eingesetzten Inhibitoren sind der Tabelle 3 zu entnehmen. Die

Bezeichnung der Phosphor-organischen Verbindung in analog Beispiel 1.

Tabelle 3

Bsp.-Nr.	Dicarbonsäureester	Menge	Phosphororganische Verbindung	Menge	Topfzeit im dünnen Film
3a <sup>1</sup>	Maleinsäuredimethylester	0 mg	PoV4	10 mg	5 s <sup>2</sup>
3b <sup>1</sup>	Maleinsäuredimethylester	32 mg	PoV4	0 mg	25 min
3c	Maleinsäuredimethylester	32 mg	PoV4	10 mg	12 h

<sup>1</sup>) Vergleichsbeispiel

<sup>2</sup>) Die gesamte Mischung vergelte unmittelbar nach der Zudosierung der Pt-Katalysatorlösung

### Patentansprüche

#### 1. Vernetzbare Mischung, enthaltend

a) mindestens ein Polysiloxan, das über mindestens zwei olefinisch oder acetylenisch ungesättigte Mehrfachbindungen verfügt,

b) mindestens ein Polyhydrogensiloxan, das über mindestens zwei direkt an das Silizium gebundene Wasserstoffatome verfügt,

c) mindestens eine die Hydrosilylierung katalysierende Substanz,

d) mindestens einen Inhibitor und

e) mindestens eine Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I):  $PR_3$  mit  $R = H, C_1-C_{18}\text{-Alkyl}, C_6-C_{30}\text{-Aryl}, C_7-C_{31}\text{-Alkylaryl}$ ,  $OR^1$  mit  $R^1 = C_1-C_{18}\text{-Alkyl}$  und  $C_6-C_{30}\text{-Aryl}, C_7-C_{31}\text{-Alkylaryl}$ ,

wobei die Aryl-Reste gegebenenfalls mit linearen oder verzweigten Alkylresten substituiert sein können und jedes R sowie jedes  $R^1$  innerhalb des Moleküls eine unterschiedliche Bedeutung haben kann, und

f) gegebenenfalls weiteren Hilfsstoffen.

2. Vernetzbare Mischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente c) eine Pt-Verbindung oder Platinkomplexe oder elementares Platin auf einer Trägersubstanz ist.

3. Vernetzbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente c) ein Platin-Vinylsiloxankomplex ist, in dem das Siloxan über mindestens zwei olefinisch ungesättigte Doppelbindungen verfügt.

4. Vernetzbare Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente d) 2-Methyl-3-buten-2-ol oder 1-Ethinyln-cyclohexanol oder ( $\pm$ )-3-Phenyl-1-buten-3-ol ist.

5. Vernetzbare Mischungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß Komponente e) eine Verbindung der Formel  $P(OR^1)_3$  ist mit  $R^1 = C_1-C_{18}\text{-Alkyl}, C_6-C_{30}\text{-Aryl}$  und  $C_7-C_{31}\text{-Alkylaryl}$ , wobei die Aryl-Reste gegebenenfalls mit linearen oder verzweigten Alkylresten substituiert sein können und  $R^1$  innerhalb des Moleküls eine unterschiedliche Bedeutung haben kann.

6. Vernetzbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese zusätzlich Wasser enthalten kann.

7. Vernetzbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß diese zusätzlich ein organisches Lösungsmittel enthalten kann.

## EP 0 761 759 A2

8. Vernetzbare Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a) und b) in einem solchen Mengenverhältnis vorliegen, daß das Verhältnis SiH:Si-Vinyl zwischen 0,01 und 300 beträgt, der Gehalt an Komponente c) zwischen 1 und 1000 ppm, der Gehalt an Komponente a) zwischen 0,0001% bis 5 % und der Gehalt an Komponente e) zwischen 0,0001% bis 5 % beträgt, wobei sich die Mengenangaben jeweils auf das Gesamtgewicht der Mischung beziehen.

9. Verfahren zur Herstellung einer vernetzbaren Mischung nach einem der Ansprüche 1-8, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten a), d) und e) vermischt werden, anschließend die Komponenten b) und zuletzt die Komponente c) zugegeben wird.

10. Verwendung der vernetzbaren Mischung nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Substratbeschichtung.